

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

1

【物件名】

刊行物 2

【添付書類】

098

刊行物 2

(16) 日本国特許庁 (JP)

(18) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275842

(P2002-275842A)

(43) 公開日 平成14年5月23日 (2002.5.23)

IPC Class	公開番号	F1	IPC Class (参考)
C08C 22/07		C08C 22/07	4D07B
B05D 1/06		B05D 1/06	Z 4F100
7/14		7/14	J 4J038
B32B 15/08		B32B 15/08	G 4K026
C08D 5/00		C08D 5/00	Z 4K044

審査請求 未請求 優先権の主張 あり (全18頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-74915(P2001-74915)

(22) 出願日 平成13年3月15日 (2001.3.15)

(71) 出願人 000001409

東亜ペイント株式会社
東京都品川区神尾町38番1号

(72) 発明者 山本 武人

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 同
東亜ペイント株式会社内

(73) 特許者 東亜 康彦

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 同
東亜ペイント株式会社内

(74) 支店 阿久井 潤

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 同
東亜ペイント株式会社内

最終頁に続く

(34) 発明の名称 耐食性に優れた塗膜形成

(57) 要約

【課題】 クロム酸処理、リン酸処理に代わるクロムフリーの下地処理剤による防錆処理を施した鋼食性に優れた塗膜形成を提供すること。

【解決手段】 下地金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低級化合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低級化合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と塩化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水溶液、(B)リン酸系化合物、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、該表面処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されてなる耐食性に優れた塗膜形成。

[特許請求の範囲]

【請求項1】 下記金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低結合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低結合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属非水素酸及び金属非水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、前記下地処理剤上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されてなる耐食性に優れた塗膜形成法。

【請求項2】 水性液(A)が、酸化チタンゾルの存在下で、加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低結合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液(A-1)であることを特徴とする請求項1に記載の塗膜形成法。

【請求項3】 水性液(A)が、過酸化水素水中にチタン化合物を添加して製造されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の塗膜形成法。

【請求項4】 加水分解性チタン化合物が、加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗膜形成法。

【請求項5】 加水分解性チタン化合物低結合物が、加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーの低結合物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗膜形成法。

【請求項6】 加水分解性チタン化合物が、一般式A1(OR)R(式中、RはHもしくは異なる炭化水素基1～5のアルキル基を示す)であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の塗膜形成法。

【請求項7】 上記低結合物が、結合度2～30であることを特徴とする請求項1、2又は5に記載の塗膜形成法。

【請求項8】 チタン化合物と過酸化水素水との割合割合が、チタン化合物10重量部に対して過酸化水素水が0.1～100重量部であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗膜形成法。

【請求項9】 化合物(B)が、リン酸、メタリン酸、錯合リン酸、錯合メタリン酸、リン酸塩、メタリン酸塩、錯合リン酸塩、錯合メタリン酸塩、ジアルコニウム非水素酸、チタン非水素酸、塩化チタンから選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の塗膜形成法。

【請求項10】 化合物(B)の配合割合が、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して1～400重量部であることを特徴とする請求項1又は9に記載の塗膜形成法。

(2)

特開2002-275642

【請求項11】 水性有機高分子化合物(C)が、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアルキレングリコール系樹脂、オレフィンカルボン酸系樹脂の少なくとも1種の樹脂から選ばれる水性有機高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の塗膜形成法。

【請求項12】 水性有機高分子化合物(C)の配合割合が、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して10～2,000重量部であることを特徴とする請求項1又は11に記載の塗膜形成法。

【請求項13】 下地処理剤が、PH1～7の水性液であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか1項に記載の塗膜形成法。

【請求項14】 下記金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低結合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低結合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属非水素酸及び金属非水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤を乾燥膜厚が0.001～10μmとなるように塗布、乾燥させた後、前記下地処理剤上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜を形成させる耐食性に優れた塗膜形成法の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 クロム酸処理、リン酸処理に代わるクロムフリーの下地処理剤による防錆処理を施した、耐食性に優れた塗膜形成法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその問題】 従来、冷延鋼板、亜鉛系めっき鋼板、アルミニウム鋼板等の金属材料への表面処理として、クロム酸処理及びリン酸処理が一般に行われているが、クロムの毒性が問題になっている。クロム酸処理は、処理工程でのクロム酸濃縮ヒュームの揮散の問題、排水処理設備に多大の費用を要すること、さらには化成処理液からのクロム酸の抽出による問題などがある。また6個クロム化合物は、IARC(International Agency for Research on Cancer Review)を初めとして多くの公的機関が人体に対する発癌性物質に指定しており極めて有害な物質である。

【0003】 またリン酸処理では、リン酸処理後、通常、クロムによるリン酸処理を行うためクロム処理の問題があるとともに、リン酸処理剤中の反応促進剤、金属イオンなどの排水処理、後処理金属からの金属イオンの抽出によるスラッジ処理の問題がある。

【0004】 クロム酸処理やリン酸処理以外の処理方法としては、(1)重硫酸アルミニウムを含有する

(3)

特開2002-278642

5

水溶液中で処理した後、150～550℃の温度で加熱する表面処理方法(特公開03-28857号公報参照)、(2)タンニン酸を含む水溶液中で処理する方法(特開051-7123号公報参照)などが提案され、また、(3)亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、イミダゾール、芳香族カルボン酸、界面活性剤等による処理方法もしくはこれらを組合せた処理方法が行われている。

【0005】しかしながら、(1)の方法は、この上に塗料を塗装する場合、塗料の密着性が十分でなく、また、(2)の方法は、耐食性が劣り、(3)の方法は、いずれも高濃度亜硫酸の雰囲気暴露された場合の耐食性が劣るという問題がある。

【0006】また、膜厚が μm 以下の薄膜の被覆を有する亜鉛亜硫酸板として、特開058-224174号公報、特開060-50170号公報、特開060-50180号公報などには、亜鉛系めっき鋼板を基材とし、これにクロメート被覆を形成し、さらにこの上に黒上相として有機溶剤シリケート被覆を形成した防錆鋼板が知られており、このものは、加工及び耐食性に優れた性能を有する。しかしながら、この防錆鋼板はクロメート被覆を有するため、前記したと同様にクロメートイオンによる安全衛生上の問題があった。また、この防錆鋼板からクロメート被覆を除いた鋼板では、いまだ耐食性が十分ではない。

【0007】また、リン酸処理は皮膜形成に類似しなかったリン酸化合物がスラッジとして沈殿し、このスラッジを産業廃棄物として処理する必要があり、環境対策および処理コスト等の問題がある。

【0008】本発明の目的は、クロム酸処理、リン酸処理に代わるクロムフリーの地下処理剤による防錆処理を施した、耐食性に優れた塗装鋼板を提供することである。

【0009】**【課題を解決するための手段】**本発明者らは、金属防錆剤として、特定のチタンを含む水性液、リン酸系化合物、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び水性有機高分子化合物を配合してなる地下処理剤を用いてなる塗装鋼板が上記目的を達成するものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】かくして本発明によれば、**【0010】**地下金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と遊離化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含むことを特徴とする地下処理剤による皮膜が形成され、該地下処理剤膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されたものである耐食性に優れた塗

10

10

20

30

40

50

塗鋼板が提供される。

【0011】

【発明の構成の形態】本発明の塗装鋼板は、下地金属材料の表面に、クロム酸処理又はリン酸処理の代わりに、特定の地下処理剤による下地処理皮膜を形成するとともに特徴があり、該下地処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜を形成することで耐食性に優れた塗装鋼板を得ることができる。

【0012】まず、上記地下処理剤について説明する。

【0013】**【地下処理剤】**

本発明に用いられる地下処理剤は、チタンを含む水性液(A)、リン酸系化合物、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)及び水性有機高分子化合物(C)を含むものである。

【0014】**【チタンを含む水性液(A)】**

地下処理剤で使用されるチタンを含む水性液(A)は、加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と遊離化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液である。該水性液としては、上記したものであれば特に制限なしに従前から公知のものを適宜選択して使用することができる。

【0015】上記した加水分解性チタン化合物は、チタンに直接結合する加水分解性基を有するチタン化合物であって、水、水蒸気などの水分と反応することにより水酸化チタンを生成するものである。また、加水分解性チタン化合物において、チタンに結合する基の全てが加水分解性基であっても、もしくはその1部が加水分解された水酸基であってもどちらでも構わない。

【0016】加水分解性基としては、上記した様に水分と反応することにより水酸化チタンを生成するものであれば特に制限されないが、例えば、低級アルコキシシル基やチタンと塩を形成する基(例えば、ハロゲン原子(塩素等)、水素原子、硝酸イオン等)が挙げられる。

【0017】加水分解性基として低級アルコキシシル基を含む加水分解性チタン化合物としては、特に一般式T1(OR)_n(式中、Rは同一もしくは異なる炭素数1～5のアルキル基を示す)のテトラアルコキシチタンが好ましい。炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

【0018】また、加水分解性基としてチタンと塩を形成する基を有する加水分解性チタン化合物としては、塩化チタン、硫酸チタン等が代表的なものとして挙げられる。

【0019】加水分解性チタン化合物低縮合物は、上記した加水分解性チタン化合物同士の低縮合物である。該低縮合物は、チタンに結合する基の全てが加水分解性基であっても、もしくはその1部が加水分解された水酸基

(4)

特開2002-275642

5

であってもどちらでも構わない。
【0020】また、塩化チタンや硫酸チタン等の水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液との反応により得られるオルトチタン酸（水酸化チタンゲル）も低融合物として使用できる。

【0021】上記した加水分解性チタン化合物低融合物又は水酸化チタン低融合物における融合度は、2〜30の化合物が使用可能で、特に融合度2〜10の範囲内のものを使用することが好ましい水性液（A）としては、上記したチタン化合物と過酸化水素水とを反応させることにより得られるチタンを含む水性液であれば、従来から公知のものの特に関限なしに使用することができる。具体的には下記のもの挙げることができる。

【0022】①含水酸化チタンのゲルあるいはゾルに過酸化水素水を添加して得られるチタニウム過酸化水素酸あるいはチタン酸（ペルオキソチタン水酸基）水溶液（特開83-35418号及び特開平1-22424号公報参照）。

【0023】②塩化チタンや硫酸チタン水溶液と塩基性溶液から製造した水酸化チタンゲルに過酸化水素水を用いて、合成することによって得られるチタニア酸形成用液体（特開平9-71418号及び特開平10-87518号公報参照）。

【0024】また、上記したチタニア酸形成用液体において、チタンと塩を形成する基を有する塩化チタンや硫酸チタン水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液とを反応させることによりオルトチタン酸と呼ばれる水酸化チタンゲルを比較させる。次いで水を用いたデカンテーションによって水酸化チタンゲルを分離し、よく水洗し、さらに過酸化水素水を加え、余分な過酸化水素を分解除去することにより、黄色透明粘性液体を得ることができる。

【0025】上記、比較したオルトチタン酸はOH同志の重合や水素結合によって高分子化したゲル状態にあり、このままではチタンを含む水性液としては使用できない。このゲルに過酸化水素水を添加するとOHの一部が過酸化状態になりペルオキソチタン酸イオンとして消滅、あるいは、高分子鎖が低分子に分解された一種のゾル状態になり、余分な過酸化水素は水と酸素になって分解し、無機酸形成用のチタンを含む水性液として使用できるようになる。

【0026】このゾルはチタン原子以外に酸素原子と水素原子しか含まないので、乾燥や焼成によって酸化チタンに酸化する場合、水と酸素しか発生しないため、ゾルゲル法や溶媒蒸発等の熱分解に必要な酸素成分やハロゲン成分の除去が必要でなく、従来より低濃度でも比較的密度の高い高品質の酸化チタン膜を形成することができる。

【0027】③塩化チタンや硫酸チタンの有機チタン化合物水溶液に過酸化水素を加えてペルオキソチタン水酸基を形成させ、これに塩基性物質を添加して得られた溶液を放置もしくは加熱することによってペルオキソチタ

6

ン水和物重合体の沈降物を形成させた後、少なくともチタン含有原料溶液中に由来する水以外の溶解成分を除去し、さらに過酸化水素を作用させて得られるチタン酸化物形成用溶液（特開2000-247038号及び特開2000-247639号公報参照）。

【0028】本発明で使用される水性液（A）は、上記公知の方法で得られるチタンを含む水性液を用いることができるが、さらに、過酸化水素水中にチタン化合物を添加して製造する方法により得られるチタンを含む水性液を用いることができる。該チタン化合物としては、前記一般式T1（OR）_n（式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1〜5のアルキル基を示す）で表される加水分解して水酸基による基を含有する加水分解性チタン化合物やその加水分解性チタン化合物低融合物を使用することが好ましい。

【0029】加水分解性チタン化合物及び/又はその低融合物（以下、これらのものを単に「加水分解性チタン化合物」と略す）と過酸化水素水との混合割合は、加水分解性チタン化合物を10重量部に対して過酸化水素酸を0.1〜100重量部、特に1〜20重量部の範囲が好ましい。過酸化水素酸が0.1重量部未満になるとキレート形成が十分でなく白濁沈殿してしまう。一方、100重量部を超えると未反応の過酸化水素が残留し、長時間中に危険な活性酸素を放出するので好ましくない。

【0030】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定されないが3〜30重量%の範囲内であることが好ましい。また、過酸化水素水の濃度が高すぎると、過酸化水素の分解が促進され、過酸化水素の濃度が低下する。また、過酸化水素の濃度が低すぎると、過酸化水素の分解が遅くなり、過酸化水素の濃度が低下する。

【0031】また、加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液（A）は、加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応温度1〜70℃の範囲内で10分〜20時間反応させることにより製造できる。

【0032】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液（A）は、加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水とを反応させることにより、加水分解性チタン化合物が水で加水分解されて水酸基含有チタン化合物を生成し、次いで過酸化水素が生成した水酸基含有チタン化合物に配位するものと推察され、この加水分解反応及び過酸化水素による配位が同時に起こることにより得られたものであり、空室域で安定性が極めて高く長期間の保存に耐えるキレート液を生成する。従来の製法で用いられる水酸化チタンゲルはT1-O-T1結合により部分的に三次元化しており、このゲルと過酸化水素を反応させた物とは組成、安定性に異なり異なる。

【0033】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液（A）を80℃以上で加熱処理あるいはオートクレーブ処理を行うと結晶化した酸化チタンの核粒子を含む酸化チタン分散液が得られる。80℃未満では十分に酸化チタンの結晶化が進まない。このようにして製造さ

[特許]2003-403692

[受付日]平成19.05.15

5

7

れた酸化チタン分散液は、酸化チタン超微粒子の粒子径が10nm以下、好ましくは1nm~8nmの範囲である。また、該分散液の外観は半透明状のものである。該粒子径が10nmより大きくなるとう透性が低下(1μm以上でワレを生じる)するので好ましくない。この分散液も同様地使用することができる。

【0034】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液(A)は、繊維材料に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより、それ自体で付着性に優れた緻密な酸化チタン膜を形成できる。

【0035】加熱処理温度としては、例えば200℃以下、特に150℃以下の温度で酸化チタン膜を形成することが好ましい。

【0036】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液(A)は、上記した温度により水酸基を若干含む非晶質(アモルファス)の酸化チタン膜を形成する。

【0037】また、80℃以上の加熱処理をした酸化チタン分散液は塗布するだけで結晶性の酸化チタン膜が形成できるため、加熱処理をできない材料のコーティング剤として有用である。

【0038】本発明において、水性液(A)として、さらに、酸化チタンゾルの存在下で、上記と同様の加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低縮合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液(以下、「水性液(A-1)」)と略す)を使用することができる。加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低縮合物(加水分解性チタン化合物a)としては、上記した一般式71(OR)_n (式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1~5のアルキル基を示す)で表される加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーやその加水分解性チタン化合物低縮合物を使用することが好ましい。

【0039】上記した酸化チタンゾルは、無定型チタニア、アナターズ型チタニア超微粒子が水(必要に応じて、例えば、アルコール系、アルコールエーテル系等の水性有機溶剤を含有しても構わない)に分散したゾルである。

【0040】上記した酸化チタンゾルとしては従来から公知のものを使用することができる。酸化チタンゾルとしては、例えば、(1)硫酸チタンや硫酸チタニルなどの含チタン溶液を加水分解して得られるもの、(2)チタンアルコキシド等の有機チタン化合物を加水分解して得られるもの、(3)酸化チタン等のハロゲン化チタン塩液を加水分解又は中和して得られるもの等の酸化チタン無機物を水に分散した無定型チタニアゾルや酸化チタン無機物を焼成してアナターズ型チタン超微粒子としこのものを水に分散したものを使用することができる。無定型チタニアの焼成は少なくともアナターズの結晶化温度以上の温度、例えば、400℃~500℃以上の温度で焼成すれば、無定型チタニアをアナターズ型チ

(5)

特開2002-275642

8

タニアに変換させることができる。酸化チタンの水性ゾルとして、例えば、TKS-201(テイカ(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形、平均粒子径6nm)、TA-15(日産化学(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形)、STS-11(石原産業(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形)等が挙げられる。

【0041】加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水とを反応させるために使用する際の上記酸化チタンゾルとチタン過酸化水素反応物との重量比率は1/99~99/1、好ましくは約10/90~90/10範囲である。重量比率が1/99未満になると安定性、光反射性等酸化チタンゾルを添加した効果が見られず、99/1を超えると油質性が劣るので好ましくない。

【0042】加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水との混合割合は、加水分解性チタン化合物a10重量部に対して過酸化水素液で0、1~100重量部、特に1~20重量部の範囲内が好ましい。過酸化水素液で0、1重量部未満になるとキレート形成が十分でなく白濁状態になってしまう。一方、100重量部を超えると反応の過酸化水素が残存し黒く貯蔵中に危険な活性酸素を放出するので好ましくない。

【0043】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定されないが3~30重量%の範囲内であることが取り扱いやすさ、塗膜作業性に関係する生成物の固形分の点で好ましい。

【0044】また、水性液(A-1)は、酸化チタンゾルの存在下で加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応温度1~70℃の範囲内で10分~20時間反応させることにより製造できる。

【0045】水性液(A-1)は、加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応させることにより、加水分解性チタン化合物aが水で加水分解されて水酸基含有チタン化合物を生成し、次いで過酸化水素が生成した水酸基含有チタン化合物に配位するものと反応され、この加水分解反応及び過酸化水素による配位が同時近々に起こることにより得られたものであり、製造時に安定性が極めて高く長期の保存に耐えるキレート膜を生成する。従来の製法で用いられる水酸化チタンゲルはT1-O-T1結合により部分的に三次元化しており、このゲルと過酸化水素水を反応させた物とは組成、安定性に劇的に異なる。また、酸化チタンゾルを使用することにより、合成時に一部結合反応が起きて増粘するのを防ぐようになる。その理由は結合反応物が酸化チタンゾルの表面に吸着され、溶媒状態での高分子化を遅くためと考えられる。

【0046】また、チタンを含む水性液(A-1)を80℃以上で加熱処理あるいはオートクレーブ処理を行うと結晶化した酸化チタンの超微粒子を含む酸化チタン分散液が得られる。80℃未満では十分に酸化チタンの結晶化が進まない。このようにして製造された酸化チタン

30

40

50

(6)

特開2002-275542

9

10

分散液は、酸化チタン超微粒子の粒子径が10nm以下、好ましくは1nm〜5nmの範囲である。また、該分散液の外相は半透明状のものである。該粒子径が10nmより大きくなると透明性が低下(1μm以上でワレを生じる)するので好ましくない。この分散液も同様に応用することができる。

[0047] チタンを含む水性液(A-1)は、基材材料に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより、それ自体で付着性に優れた緻密な酸化チタン膜を形成できる。

[0048] 加熱処理温度としては、例えば200℃以下、特に150℃以下の温度で酸化チタン膜を形成することが好ましい。

[0049] チタンを含む水性液(A-1)は、上記した温度により水酸基を有するチタン架橋型のアナターズ型の酸化チタン膜を形成する。

[0050] 本発明の水溶性(A)としては、中でも加水分解性チタン化合物aを使用した上記水性液や水性液(A-1)が安定性、耐食性などに優れた性能を有するのでこのものを使用することが好ましい。

[0051] 上記チタンを含む水性液(A)には、他の原料やゾルを必要に応じて添加分散する事も出来る。前記添加物としては、市販されている酸化チタンゾル、酸化チタン粉末、マイカ、タルク、シリカ、バリタ、クレー等が一例として挙げることができる。

[0052] 化合物(B)

下処理剤の(B)成分である化合物は、リン酸系化合物、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物である。

[0053] 上記リン酸系化合物としては、例えば、亜リン酸、塩リン酸、三リン酸、次亜リン酸、次リン酸、トリメタリン酸、二リン酸、ニリン酸、ピロリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、メタリン酸、リン酸(オルトリン酸)、及びリン酸誘導体等のモノリン酸類及びこれらの塩類、トリポリリン酸、テトラリン酸、ヘキサリン酸、及び縮合リン酸誘導体等の縮合リン酸及びこれらの塩類等が挙げられる。これらの化合物は1種もしくは2種以上相合せて使用することができる。また、上記した塩を形成するアルカリ化合物としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の有機又は無機アルカリ化合物が挙げられる。さらに、リン酸系化合物として水に溶解性のあるものを使用することが好ましい。

[0054] リン酸系化合物としては、特に、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラリン酸ナトリウム、メタリン酸、メタリン酸アンモニウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどが、塗布剤の貯蔵安定性又は塗膜の防錆性に優れた効果を発揮することから、このものを使用することが好ましい。

[0055] 本発明において、上記したチタンを含む水

性液(A)とリン酸系化合物との配合物は、該リン酸系化合物に結合する酸性リン酸基イオンがチタンイオンに配位することにより両者間で橋接構造を形成していると考えられる。

[0056] また、この様な反応は両者の成分を単に混合することにより容易に反応を行うことができ、例えば、常温(20℃)で約5分間〜約1時間放置することにより、また両者を強制的に加熱する場合には、例えば、約30〜約70℃で約1分間〜約30分間加熱することが出来る。

[0057] 上記、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩としては、例えば、ジルコニウム酸化水素酸、チタン酸化水素酸、錳酸化水素酸、ジルコニウム酸化塩、チタン酸化塩、錳酸化塩などを挙げることができる。金属酸化水素酸の塩を形成するものとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等が挙げられるが、中でもカリウム、ナトリウムが好ましく、具体例として、ジルコニウム酸化カリウム、チタン酸化カリウム、錳酸化ナトリウム、錳酸化カリウムなどが挙げられる。

[0058] リン酸系化合物、金属酸化水素酸及び金属酸化水素酸塩は1種で又は2種以上混合して用いることができ、化合物(B)の配合割合は、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して、1〜400重量部、特に10〜200重量部の範囲内が好ましい。

[0059] 水性有機高分子化合物(C)

下処理剤は、上記した成分以外に水性有機高分子化合物(C)が配合される。水性有機高分子化合物(C)はPH7以下で水に溶解もしくは分散した有機塩成分が溶解して沈降したり、また増粘やゲル化の異常を生じる恐れのない有機高分子化合物(C)自体の水溶性の強度に優れたものであれば従来から公知のものを使用することが出来る。

[0060] 水性有機高分子化合物(C)は、水溶性、水分散性またはエマルジョン性の形態を有するものを使用することができる。有機高分子化合物を水に水溶性、分散性、エマルジョン化させる方法としては、従来から公知の方法を使用して行うことができる。具体的には、有機高分子化合物として、単独で水溶性や水分散性できる官能基(例えば、水酸基、カルボキシル基、アミノ(イミノ)基、スルフィド基、ホスフィン基等の少なくとも1種)を含有するもの及び必要に応じてそれらの官能基の一部又は全部を、酸性樹脂(カルボキシル基含有樹脂等)であればエタノールアミン、トリエチルアミン等のアミン化合物;アンモニア水;水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水素酸化物で中和したもの、また塩基性樹脂(アミノ基含有樹脂等)であれば、酢酸、乳酸等の酸;リン酸等の酸で中和したものなどを使用することが出来る。

[0061] かかる水性有機高分子化合物(C)として

[特許] 2003-403692

[受付日] 平成19. 05. 15

7

(7)

特開2002-875642

11

は、例えば、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、オレフィン-カルボン酸系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリオキシアルキレン系樹脂を有する樹脂、ポリビニルアルコール、ポリグリセリン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどが挙げられる。

【0062】上記エポキシ系樹脂としては、エポキシ樹脂にアミンを付加してなるカチオン系エポキシ樹脂；アクリル系、ウレタン系等の反応性エポキシ樹脂などが好適に使用できる。カチオン系エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ化合物と、1級モノもしくはポリアミン、2級モノもしくはポリアミン、1, 2級重合ポリアミンなどの付加物（例えば米国特許第3984299号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノまたはポリアミンとの付加物（例えば米国特許第4017438号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシル化合物とのエーテル化反応生成物（例えば特開第59-43013号公報参照）などがあげられる。

【0063】上記エポキシ化合物は、数平均分子量が400~4, 000、特に800~2, 000の範囲内にあり、かつエポキシ当量が190~2, 000、特に400~1, 000の範囲内にあるものが適している。そのようなエポキシ化合物は、例えば、ポリフェノール化合物とエピクロヒドリンとの反応によって得ることができ、ポリフェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-プロパン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-イソプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-イソブチルフェニル)-2, 2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 2, 2-エタン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルメスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどがあげられる。

【0064】上記フェノール系樹脂としては、フェノール成分とホルムアルデヒド類とを反応生成物の存在下で加熱して付加、縮合させて得られる高分子化合物を水溶性にしたものを好適に使用することができる。出発原料である上記フェノール成分としては、2官能性フェノール化合物、3官能性フェノール化合物、4官能性以上のフェノール化合物などを使用することができ、例えば、2官能性フェノール化合物として、o-クレゾール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-エチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノールなど、3官能性フェノール化合物として、フェノール、m-クレゾール、m-エチルフェノール、3, 5-

12

キシレノール、m-メトキシフェノールなど、4官能性フェノール化合物として、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどを挙げることができ、これらのフェノール化合物は1種で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0065】上記アクリル系樹脂としては、例えば、カルボキシ基、アミノ基、水酸基などの親水性基を有したモノマーの単独重合体又は共重合体、親水性基を有したモノマーとその他共重合可能なモノマーとの共重合体などが挙げられる。これらは、乳化重合、懸濁重合又は溶液重合し、必要に応じて、中和、水性化した樹脂または球状樹脂を生成して得られる樹脂である。

【0066】上記カルボキシ基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸などを挙げることができ、

【0067】含窒素モノマーとしては、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの含窒素アルキル(メタ)アクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチルメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等の重合性アミド類；2-ピニルピリジン、1-ピニル-2-ピロリドン、4-ピニルピリジンなどの芳香族含窒素モノマー、アリルアミンなどが挙げられる。

【0068】水溶性含有モノマーとして、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2, 3-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート及びポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物；上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物にε-カプロラク톤を環状重合した化合物などが挙げられる。

【0069】その他モノマーとして、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-オクチル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリ

10

30

40

50

13

レート等の総量1~24のアルキル(メタ)アクリレート:ステレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらの化合物は、1種で、又は2種以上を組合せて使用することができる。本発明において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタアクリレートを意味する。

【0070】上記ウレタン系樹脂としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールとジイソシアネートからなるポリウレタンを必要に応じてジオール、ジアミン等のような2個以上の活性水素を持つ低分子量化合物である鎖伸長剤の存在下で鎖伸長し、水中に安定に分散もしくは溶解させたものを好適に使用でき、公知のものを用いてもよい(例えば特公開42-24192号、特公開42-24194号、特公開42-5118号、特公開49-988号、特公開49-33104号、特公開50-15027号、特公開53-29175号公報参照)。ポリウレタン樹脂を水中に安定に分散もしくは溶解させる方法としては、例えば下記の方法が採用できる。

【0071】(1) ポリウレタンポリマーの側鎖又は末端にヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基等のイオン性基を導入することにより親水性を付与し、自己乳化により水中に分散又は溶解する方法。

【0072】(2) 反応の完了したポリウレタンポリマー又は未反応イソシアネート基をオキシム、アルコール、フェノール、メルカプタン、アミン、重亜硫酸ソーダ等のブロック剤でブロックしたポリウレタンポリマーを乳化剤と機械的剪断力を用いて強制的に水中に分散する方法。さらに未反応イソシアネート基を持つウレタンポリマーを水/乳化剤/顔料剤と混合し機械的剪断力を用いて分散化と高分子量化を同時に行う方法。

【0073】(3) ポリウレタン主原料のポリオールとしてポリエチレングリコールのごとき水溶性ポリオールを使用し、水に可溶なポリウレタンとして水中に分散又は溶解する方法。

【0074】上記ポリウレタン系樹脂には、前述の分散又は溶解方法については単一方法に限定されるものではなく、各々の方法によって得られた混合物も使用できる。

【0075】上記ポリウレタン系樹脂の合成に使用できるジイソシアネートとしては、芳香族、脂肪族及び脂肪族のジイソシアネートが挙げられ、具体的にはヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1,3-(ジイソシアナトメチル)シクロヘキサノン、1,4-(ジイソシアナトメチル)シクロヘキサノン、4,4'-ジイソシアナトシクロヘキサノン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-

(9)

特開2002-275642

14

トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2,4-ナフタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのうち2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが特に好ましい。

10

【0076】上記ポリウレタン系樹脂の原料品としては、ノイドランHW-380、同HW-340、同HW-350(いずれも大日本インキ化学工業(株)製)、スーパーフレックス100、同180、同3438D(いずれも第一工業製薬(株)製)などを挙げることができる。

【0077】上記ポリビニルアルコール樹脂としては、ケン化度87%以上のポリビニルアルコールであることが好ましく、なかでもケン化度88%以上、いわゆる完全ケン化ポリビニルアルコールであることが特に好ましく、また数平均分子量が3,000~100,000の範囲内にあることが好適である。

20

【0078】上記ポリオキシアルキレン樹脂を有する樹脂としては、ポリオキシエチレン樹脂又はポリオキシプロピレン樹脂を有するものが好適に使用でき、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、上記ポリオキシエチレン樹脂と上記ポリオキシプロピレン樹脂とがブロック状に結合したブロック化ポリオキシアルキレングリコールなどを挙げることができる。

30

【0079】上記オレフィン-カルボン酸系樹脂としては、エチレン、プロピレン等のオレフィンと重合性不飽和カルボン酸との共重合体①、及び該共重合体の分散液に重合性不飽和化合物を加えて乳化重合しさらに粒子内凝集してなる樹脂②の2種から選ばれる少なくとも1種の水分散性又は水溶性樹脂を使用できる。

【0080】上記共重合体①は、オレフィンと(メタ)アクリル酸やマレイン酸等の不飽和カルボン酸との1種又は2種以上の共重合体である。該共重合体①においては、不飽和カルボン酸の含有量が3~80重量%、好ましくは5~40重量%の範囲内であることが適当であり、共重合体中の親水性基を調整して中和することにより水に分散できる。

40

【0081】上記樹脂②は、共重合体①の水分散液に、重合性不飽和化合物を加えて乳化重合し、さらに粒子内凝集してなる樹脂樹脂である。該重合性不飽和化合物としては、例えば前記水分散性又は水溶性のアクリル系樹脂の説明で列挙したビニルモノマー類が挙げられ、1種又は2種以上を適宜選択して使用できる。

【0082】水性有機高分子化合物(C)の配合割合は、窒素を含む水性液(A)の固形分100重量部に對して10~2,000重量部、特に100~1,00

(9)

特開2002-275842

15

0.5重量部の範囲内の安定性、防食性などの点から好ましい。

【0083】下地処理剤は、中性もしくは弱酸性領域で安定な液体となるので、特にPH1~7、特に1~5の範囲が好ましい。

【0084】下地処理剤には、必要に応じて、例えば、上記した成分以外に、増粘剤、界面活性剤、防腐剤、防錆剤(タンニン酸、フィチン酸、ベンゾトリアゾールなど)、着色顔料、充填剤、防錆剤などの原料類などを含有することができ、

【0085】また、下地処理剤には、必要に応じて、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール系、プロピレングリコール系等の親水性溶剤で希釈して使用することができ、

【0086】次に、本発明の塗膜形成剤について詳細に説明する。

【0087】塗膜形成剤

本発明の塗膜形成剤に用いられる下地金属材料としては、特に制限されるものではなく、例えば、冷間成形、熱間成形めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、鉄-亜鉛合金めっき鋼板、ニッケル-亜鉛合金めっき鋼板、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板(例えば、「ガルバリウム」、「ガルパツン」という商品名で販売されている合金めっき鋼板)、アルミニウムめっき鋼板、アルミニウム板などを挙げることができ、また、下地金属材料としては通常処理のものがあるが、クロム酸処理、リン酸亜鉛処理、複合酸化物処理などの化成処理を施したものに使用しても特に問題は無い。

【0088】上記下地金属材料の表面に前記下地処理剤を塗布、乾燥させて表面処理皮膜が形成される。

【0089】下地処理剤は、下地金属材料(組立でられたものであっても構わない)上に、それ自体既知の塗布方法、例えば、浸漬塗布、シャワー塗布、スプレー塗布、ロール塗布、電着塗布などによって塗布することができる。下地処理剤の乾燥条件は、通常、素材到達最高温度が約60~250℃となる条件で約2秒から約30分間乾燥させることが好適である。

【0090】また、下地処理剤の乾燥被覆厚としては通常、0.001~10μm、特に0.1~3μmの範囲が好ましい。0.001μm未満になると、耐食性、耐水性などの性能が劣り、一方10μmを超えると、表面処理剤が剥れたり加工性が低下したりするので好ましくない。

【0091】上記表面処理皮膜上に下塗り塗膜を介して、又は介さずに上塗り塗膜が被覆される。下塗り塗料、上塗り塗料の種類による制限は特になく、目的に応じて適宜選定すればよい。例えば、塗料組成物は、その形態から溶液型塗料、水性型塗料、粉体型塗料などに、その硬化方式から焼付け硬化型塗料、光硬化型塗料、常乾燥塗料などに、また、塗料組成物を塗布、乾燥して得

16

られる塗膜の外観から、着色塗料、メタリック塗料、クリヤー塗料などに分類できるがいずれも使用することができる。

【0092】上塗り塗膜は、1コート1ペーク型であってもよいが、3コート1ペーク、2コート2ペーク、3コート1ペーク等既知の方法が採用でき、下塗り塗膜の上に中塗り塗膜を介して上塗り塗膜を形成してもよい。

【0093】さらに、通常の真鍮を目的とした上塗り塗料以外に、耐摩性、耐腐蝕性など機能性を有する有機被覆剤を上塗りとして塗布することもできる。

【0094】塗膜形成剤の用途は、農薬用、家庭用、自動車用、包用など従来塗膜形成剤に使用している用途には、特に制限なく使用でき、下塗り塗料、上塗り塗料の用途はその用途、被塗物の形状などによって適宜選定すればよい。例えば、成形されたものに塗布する場合には、スプレー、ハケ、電着等が適しており、また、プレコート塗膜形成剤等板状のものに塗布する場合には、ロール塗布、オーブンブロー塗布などが好適に用いられる。

【0095】

【発明の効果】本発明は、上記した構成を有することから以下の効果を奏すると考えられる。

【0096】本発明において、上記した構成を有する下地処理剤を、例えば鋼板等の金属基材に塗布、加熱して下地処理皮膜を形成することにより、下地処理剤を構成する(B)成分であるリン酸系化合物、金属錯化水素酸、金属錯化水素酸などは金属のエッチング剤として作用し、一方、チタンを含む水性液(A)と水性有機高分子化合物(C)とにより、素材との密着性に優れ、酸腐蝕性、水蒸気透過性の小さい皮膜が形成されるものと推測され、極めて高い防食性および耐久性を有する塗膜が得られる。

【0097】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を意味する。本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

【0098】チタン系水性液の製造

製造例1

四酸化チタン60%溶液5ccを蒸留水で500ccとした溶液にアンモニア水(1:9)を滴下し、水酸化チタンを沈殿させた。蒸留水で洗浄後、蒸留化水素水30%溶液を10cc加えかき混ぜ、チタンを含む黄色半透明の粘性のある固形分2%のチタン系水性液(A)を得た。

【0099】製造例2

チトラ100-プロポキシチタン10部と100-プロパノール10部の混合物を80%濃縮化水素水10部と酢イオン水10部の混合物中に20℃で1時間かけて攪拌しながら滴下した。その後25℃で2時間加熱し黄色透明の少し粘性のある固形分2%のチタン系水性液(A)

10

20

20

40

50

17

2)を得た。

【0100】製造例3
チタン系水性液 (A2) の製造例のテトラiso-プロポキシチタンの代わりにテトラn-プロポキシチタンを使用して同様の製造条件で固形分2%のチタン系水性液 (A3)を得た。

【0101】製造例4
チタン系水性液 (A2) の製造例のテトラiso-プロポキシチタンの代わりにテトラiso-プロポキシチタンの5量体を使用して同様の製造条件で固形分2%のチタン系水性液 (A4)を得た。

【0102】製造例5
チタン系水性液 (A2) の製造例において蒸餾水または3倍量用い50℃で1時間かけて滴下しながら60℃で3時間加熱し固形分8%のチタン系水性液 (A5)を得た。

【0103】製造例6
チタン系水性液 (A3) を85℃で6時間加熱処理し、白黄色の半透明な固形分8%のチタン系水性液 (A6)を得た。

【0104】製造例7
テトラiso-プロポキシチタン10部とiso-プロパノール10部の混合物を、TKS-203 (テイカ(株)製、酸化チタンゾル)を5部 (固形分)、30%蒸餾水10部、脱イオン水100部の混合物中に10℃で1時間かけて攪拌しながら滴下した。その後10℃で24時間加熱し黄色透明の少し粘性のある固形分2%のチタン系水性液 (A7)を得た。

【0105】アクリル樹脂の製造
製造例8
温度計、攪拌機、冷却器、滴下ロートを備えた1Lの四ツ口フラスコに、イソプロピルアルコール180部を入れ、真空脱泡の後、フラスコ内の温度を85℃に調整し、エチルアクリレート140部、メチルメタクリレート88部、スチレン15部、N-n-プロキシメチルアクリルアミド15部、2-ヒドロキシエチルアクリレート38部及びアクリル酸24部よりなる単量体混合物

(10)

特開2002-275642

18

を、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルワレロニトリル) 6部よりなる触媒とともに約2時間を要して滴下する。滴下終了後同温度で、さらに5時間反応を続ける。重合率がほぼ100%、固形分約63%、重量約87の無色透明な樹脂層液が得られる。この樹脂層液500部に対してジメチルアミノエタノール108部を混合し、加水後十分に攪拌することによって固形分80%のアクリル樹脂水分散液 (C1)を得た。

【0106】アミン変性エポキシ樹脂の製造
製造例9
攪拌装置、温度計、冷却器、温度計、液体滴下装置を備えた反応装置に、エポコート1008レジン (シェル化学社製エポキシ樹脂：分子量3,750) 1,880g (0.5モル)とメチルイソブチルケトン/キシレン=1/1 (重量比)の混合溶媒1,000gを加えた後、攪拌を加し、均一に攪拌した。その後70℃まで冷却し、液体滴下装置に分取したジ (n-プロパノール) アミン70gを30分間を要して滴下した。この間、反応温度を70℃に保持した。滴下終了後120℃で2時間保持し、反応を完結させることにより、固形分66%のアミン変性エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂1,000gに対して88%の樹脂25部を混合し、加水後十分に攪拌することによって、固形分30%のアミン変性エポキシ樹脂水分散液 (C2)を得た。

【0107】下地処理剤の製造
下地処理剤S1 (実施例用)
2%チタン系水性液 (A1) 50部、20%ジルコニウム酸化水素酸5部、30%アクリル樹脂水分散液 (C1) 10部及び脱イオン水85部を配合して下地処理剤S1を得た。

【0108】下地処理剤S2~S11 (実施例用)及び下地処理剤H1~H3 (比較例用)表1に示す配合以外は上記下地処理剤S1の製造例と同様にして各下地処理剤を得た。

【0108】
【表1】

10

20

30

(12)

特許2002-275642

21

22

No	試験方法(1)		試験結果	
	120時間	140時間	72時間	72時間
1	a	b	a	a
2	a	b	a	a
3	a	b	a	a
4	a	b	a	a
5	a	b	a	a
6	a	b	a	a
7	a	b	a	a
8	a	b	a	a
9	a	b	a	a
10	a	b	a	a
11	a	b	a	a
12	b	c	b	b
13	b	c	b	b
14	b	c	b	b

【0116】塗膜方法(2)

実施例12~22及び比較例4~8
板厚0.4mm、片面のめっき層厚120g/m²の
溶融亜鉛めっき鋼板を脱脂洗浄後、その上に上層下地処
理剤を乾燥膜厚が0.3μmとなるように塗布し、10
秒間でPMT(鋼板の温度が100℃となる
条件にて乾燥炉を作成した。ついで、この処理板上にK
Pカラー8000プライマー(関西ペイント(株)製、
油性エポキシ系塗料)を乾燥膜厚が5μmとなるように
塗布し、20秒間でPMTが210℃となる条件で塗膜
を形成し、ついでこのプライマー塗膜上にKPカラー1
580ホワイト(関西ペイント(株)製、ポリエステル
樹脂系塗料、白色)を乾燥膜厚が15μmとなるように
塗布し、40秒間でPMTが215℃となる条件で塗付
けて上層塗膜を有する各試験塗板を作成した。これらの
試験塗板について、上層塗膜の歯肉性、耐食性及び耐湿
性の試験を行った。その試験結果を後記表3に示す。各
試験は下記の試験方法に従って行った。

【0116】上層塗膜の歯肉性：試験面にナイフにて素
直に施す層厚が1本の層を基準目状に入れて1mm
角のマス目を100個作成した。その試験面にセロハ
ン粘着テープを密着させて同時にテープを剥がした際の
上層塗膜の剥離度を下記基準により評価した。

- a：上層塗膜の剥離が全く認められない、
- b：上層塗膜の剥離が1~2個認められる、
- c：上層塗膜の剥離が3~10個認められる、
- d：上層塗膜の剥離が10個以上認められる。

【0117】耐食性：70×150mmの大きさに切所
した、上層塗膜を有する試験塗板の端面部及び裏面を
シールした後、試験塗板の上面に4T折り曲げ部(塗膜
面を外側にして0.4mm厚のスペーサー4枚を挟んで
180度折り曲げ加工した部分)を設け、試験塗板の下
部にクロスカット部を設けた試験板についてJIS Z 2
371に規定する塩水噴霧試験を1000時間行った。

試験後の試験板における、4T折り曲げ部での白錆の発
生程度、クロスカット部のふくれ幅、一般部(加工、カ
ットの無い中央部)のふくれ発生程度を下記基準により評
価した。

【一般部のふくれ発生程度】

- a：ふくれの発生が認められない、
- b：わずかにふくれの発生が認められる、
- c：かなりのふくれの発生が認められる、
- d：著しいふくれの発生が認められる。

【クロスカット部のふくれ幅】

- a：クロスカットからの片割ふくれ幅が1mm未満、
- b：クロスカットからの片割ふくれ幅が1mm以上2
mm未満、
- c：クロスカットからの片割ふくれ幅が2mm以上5
mm未満、
- d：クロスカットからの片割ふくれ幅が5mm以上。

【4T折り曲げ部での白錆の発生程度】

- a：白錆の発生が認められない、
- b：白錆がわずかに発生、
- c：白錆がかなり発生、
- d：白錆が著しく発生。

【0118】耐湿性：上層塗膜を有する試験塗板の端面
部及び裏面をシールした試験塗板を、JIS K 84
00 9. 2. 2に準じて耐湿試験を行った。耐湿試験
ボックス内の湿度が40℃、相対湿度が95~100
%の条件で試験時間は1000時間とした。試験後の試
験塗板の塗膜のふくれ発生程度を下記基準により評価し
た。

- a：ふくれの発生が認められない、
- b：わずかにふくれの発生が認められる、
- c：かなりのふくれの発生が認められる、
- d：著しいふくれの発生が認められる。

【表3】

【表3】

(13)

特開2002-275642

No.	試験方法(%)			耐食性	耐水性	耐熱性
	下層塗膜の剥離	上層塗膜の剥離	一般部			
実施例12	9	2	2	b	b	a
実施例13	5	2	2	b	b	a
実施例14	5	2	2	b	b	a
実施例15	5	2	2	b	b	a
実施例16	5	2	2	b	b	a
実施例17	5	2	2	b	b	a
実施例18	5	2	2	b	b	a
実施例19	5	2	2	b	b	a
実施例20	5	2	2	b	b	a
実施例21	5	2	2	b	b	a
実施例22	5	2	2	b	b	a
比較例1	H1	2	2	c	c	b
比較例2	H2	2	2	c	c	b
比較例3	H3	2	2	c	c	b

【0120】試験方法(9)

実施例23~28及び比較例7~8
板厚0.6mm、片面のめっき付着量20g/m²の電
気めっき鋼板を脱脂洗浄後、その上に上記表1に示
す下層塗膜を乾燥膜厚が0.3μmとなるように塗
し、15秒間でPMT(鋼板の最高乾燥速度)が100
となる条件で焼き付けた後、マジクロン#1000ホ
ワイト(関西ペイント(株)製)、無酸化型アクリル樹脂
塗料、白色)を乾燥膜厚が30μmとなるように塗
し、150℃で20分焼成を付けて各試験板を作成し
た。

【0121】得られた各試験板について、耐食性及び
塗膜の接着性の試験を行った。その試験結果を後記表4
に示す。試験は下記の試験方法に準じて行った。

【0122】塗膜の耐食性：塗膜面にナイフにて雑地に
塗る糊状各1本の塗布器を縦目状に入れて1mm角の
マス目を100個作成した。この各マス目にセロハン粘
着テープを密着させて同時にテープを剥がした露の上層
塗膜の剥離程度を下記基準により評価した。

- a: 上層塗膜の剥離が全く認められない、
- b: 上層塗膜の剥離が1~2箇所認められる、
- c: 上層塗膜の剥離が3~10箇所認められる、
- d: 上層塗膜の剥離が10個以上認められる、

【0123】耐食性：試験塗板の全面部及び裏面をソ
ールした試験塗板に、JIS Z 2371に規定する塩
水の噴霧試験を240時間まで行い、一般塗膜部の腐蝕程
度、クロスカット部のフクレの程度を下記基準により評
価するとともに、クロスカット部をテープで剥がした露
の塗膜剥離率(m%)を記録した。

【一般部の白腐発生程度】

- a: 白腐の発生が認められない、
- b: 白腐の発生程度が塗膜面積の5%未満、
- c: 白腐の発生程度が塗膜面積の6%以上で10%未
満、
- d: 白腐の発生程度が塗膜面積の10%以上で50%未
満、
- e: 白腐の発生程度が塗膜面積の50%以上、

【クロスカット部のふくれ幅】

- a: クロスカットからの片剥ふくれ幅が1mm未満、
- b: クロスカットからの片剥ふくれ幅が1mm以上で2
mm未満、
- c: クロスカットからの片剥ふくれ幅が2mm以上で5
mm未満、
- d: クロスカットからの片剥ふくれ幅が5mm以上、

【0124】

【表4】

(14)

特開2002-275642

表4

試験番号	下地の種類 No.	試験の 状態	試験方法(3)			
			試験部	加工部	試験部	試験部
試験例23	61	a	a	b	2.0mm	
試験例24	62	a	a	b	2.0	
試験例25	63	a	a	b	1.0	
試験例26	64	a	a	b	1.0	
試験例27	65	a	a	b	2.0	
試験例28	66	a	a	b	1.0	
試験例29	67	a	a	b	2.0	
試験例30	68	a	a	b	2.0	
試験例31	69	a	a	b	3.0	
試験例32	70	a	a	b	2.5	
試験例33	S11	a	a	b	1.0	
試験例7	H1	b	a	c	13.9	
試験例8	H2	c	a	c	1.0	
試験例9	H3	c	a	c	5.0	

【0125】試験方法(4)

試験例34~44及び比較例10~12
厚さ0.27mmの#5182アルミニウム板に脱脂洗
浄後、その上に上記表1)に示す下地処理剤を乾燥膜厚が
0.3µmとなるように塗布し、18秒間でPMT10
0℃となる条件で塗付した後、エピコート1009 (ジ
ャパンエポキシレジン社製、ビスフェノールA型エポキシ
樹脂、エポキシ当量3,500、数平均分子量2,7
50)80部、ヒタノール4020 (日立化成工業社
製、フェノール樹脂)20部、リン酸0.4部よりなる
クリアー塗料を乾燥膜厚が120mg/cm²とな
るようにロールコーターで塗布し、コンパ送送式の熱
風乾燥炉内を通過させて焼付け試験板を得た。焼付け
条件は、PMTが240℃、乾燥炉内通過時間が20秒
間の条件とした。得られた試験板について下記の試験
方法に基づいて各種試験を行った。その試験結果を後記表
5に示す。

【0126】試験方法

加工性：特製ハゼ折り型デュポン衝突試験器を用い、試
験板が外面になるように下部を2つ折りにした試験板
の折り曲げ部の間に厚さ0.3mmのアルミニウム板を
1枚挟んで試験器に設置し、液柱面が平らな厚さ1kg
の錘の錘を高さ50cmから落下させて折り曲げ部に衝
撃を与えた後、折り曲げ先端部に5.5Vの電圧を8秒
間通電させた際の、折り曲げ先端部2mm間の電流値
(mA)を測定し、下記基準にて評価した。

- ：電流値が0.5mA未満、
- ：電流値が0.5mA以上で1.0mA未満、
- △：電流値が1.0mA以上で5.0mA未満、
- ×：電流値が5.0mA以上。

【0127】加工部耐食性：試験プレス機を用いて試験
板の試験加工を行った状態を、リン酸2部、クエン
酸2部及び食塩2部を脱イオン水100部に溶解した水
溶液を充填した容器に巻を詰め、試験加工された試験
板の試験部が内容物に浸漬された状態で50℃の室内
で5日間貯蔵した後、缶を切り開き缶蓋の状態を試験し

下記基準にて評価した。

- ：缶蓋に異常は認められない、
- ：缶蓋に異常は認められないが、軽くわずかな変化が認め
られる、
- △：缶蓋に少し異常が認められる、
- ×：缶蓋に著しく異常が認められる。

【0128】耐薬液性 (耐フェザリング性)：加工部
耐食性を評価する場合と同様に試験板に試験加工
を行い、この試験板を100℃の沸騰水中に10分間浸漬
後、試験板を下記にした状態でその重の開口部を上方に
引き上げるように開口し、開口部からの液漏れ
を下記基準により評価した。

- ：液漏れの最大距離が0.2mm未満、
- ：液漏れの最大距離が0.2mm以上で0.5mm未
満、
- △：液漏れの最大距離が0.5mm以上で1.0mm未
満、
- ×：液漏れの最大距離が1.0mm以上。

【0129】耐レトルト白化性：試験板を水に浸漬
し、オートクレーブ中で125℃で30分間処理した後
元の白化状態を下記基準により評価した。

- ：全く白化が認められない、
- ：ごくわずかに白化が認められる、
- △：少し白化が認められる、
- ×：著しく白化が認められる。

【0130】耐酸性：試験板と活性炭処理した水増水
とを、試験板の試験面積1cm²に対して活性炭処理
した水増水の量が1ccとなる割合で、耐熱ガラス製ボ
トルに入れ、蓋をしてオートクレーブ中で125℃で
30分間処理を行い、処理後の内層材について食品衛生
法記載の試験法に準じて、過マンガン酸カリウムの消費
量(ppm)に基づき、耐酸性を評価した。

- ：消費量が1ppm未満、
- ：消費量が1ppm以上3ppm未満、
- △：消費量が3ppm以上10ppm未満、
- ×：消費量が10ppm以上。

[特許]2003-408692

[受付日]平成19.05.15

15

(15)

特開2002-275842

27

28

【0131】接着性：2枚の試験基板（150×5mm）の塗膜面を被膜面としてナイロンフィルムを挟み込み、これを200℃で60秒間加熱し、その後200℃で30秒間加熱してナイロンを両塗膜に接着させたものを試験片とした。次に、この試験片のT型剝離強度を引張り試験機（島津オートグラフAGS-500A）を使用して引張り速度200mm/分、温度20℃の条件で*

*測定した。5回の実験値を下記基準により評価した。

- ：3kg/5mm以上、
 - ：2kg/5mm以上で3kg/5mm未満、
 - △：1kg/5mm以上で2kg/5mm未満、
 - ×：1kg/5mm未満。
- 【0132】
【表5】

試験片No	下地処理剤No	試験方法(C)					耐水性	耐油性
		加工性	加工後の剥離性	耐熱性	耐水性	耐油性		
試験片34	S1	○	○	○	○	○	○	
試験片35	S2	○	○	○	○	○	○	
試験片36	S3	○	○	○	○	○	○	
試験片37	S4	○	○	○	○	○	○	
試験片38	S5	○	○	○	○	○	○	
試験片39	S6	○	○	○	○	○	○	
試験片40	S7	○	○	○	○	○	○	
試験片41	S8	○	○	○	○	○	○	
試験片42	S9	○	○	○	○	○	○	
試験片43	S10	○	○	○	○	○	○	
試験片44	S11	○	○	○	○	○	○	
試験片10	H1	○	○	△	○	○	×	
試験片11	H2	△	△	○	○	○	△	
試験片12	H3	○	△	○	○	○	△	

フロントページの続き

(51) Int. Cl.	特許庁長官	F1	7-701 (特許)
C09D 5/08		C09D 5/08	
185/00		185/00	
201/00		201/00	
C23C 22/36		C23C 22/36	
28/00		28/00	C

(72)発明者 磯崎 稔
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 ㈱西ペイント株式会社内